

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Uwe FALK et al.

Docket No.

2002DE422

Serial No.

10/518,315

Filing Date

December 16, 2004

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit


1761

Invention: USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS

I hereby certify that this DE 32 31 240 - 19 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

August 25, 2005*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*  
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 32 31 240 A 1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C 12 C 9/04**  
C 12 C 7/14

⑳ Aktenzeichen: P 32 31 240.7  
㉔ Anmeldetag: 23. 8. 82  
㉕ Offenlegungstag: 23. 2. 84

DE 32 31 240 A 1

㉗ Anmelder:  
Raible, Karl, Dr., 8000 München, DE

㉘ Erfinder:  
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Behandlung von Bier

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung von Würze, Jungbier oder abgelagertem Bier mit Kieselöl. Sie bezweckt, ein nach deutschem Reinheitsgebot zulässiges Verfahren für die Verbesserung der Filtrationseigenschaften des Bieres, entweder noch im Zustand der Würze, oder aber vergoren als Jungbier oder abgelagertes Bier vor der Filtration zu entwickeln. Der Zweck wird dadurch erreicht, daß man zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften des späteren Bieres das Kieselöl der Würze, dem Jungbier oder dem vergorenen Bier zufügt und dann die gesamte Würze bzw. das gesamte Bier zur Entfernung des Niederschlags zentrifugiert.  
(32 31 240)

BEST AVAILABLE COPY

23.08.82

..2.

3231240

Dr. Karl Raible  
8000 München 70

---

Verfahren zur Behandlung von Bier

---

23.08.83

3231240

PATENTANSPRÜCHE

- 1) Verfahren zur Behandlung von Würze, Jungbier oder abgelagertem Bier mit Kiesel­sol, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften des späteren Bieres das Kiesel­sol der Würze, dem Jungbier oder dem vergorenem Bier zu­fügt und dann die gesamte Würze, bzw. das gesamte Bier, zur Ent­fernung des Niederschlags zentrifugiert.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß die Zentrifugation unmittelbar nach Ausbildung des Kieselsäure­niederschlags, vorzugsweise nach einer Kontaktzeit zwischen 10 Minuten und 5 Stunden, vorgenommen wird.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß nach Sedimentation des Kieselsäureniederschlags die überstehende Würze oder das überstehende Bier der Zentrifugierung unter­worfen wird.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1) bis 3), dadurch gekenn­zeichnet, daß das zuzugebende Kiesel­sol eine spezifische Ober­fläche zwischen 200 qm und 400 qm/g Siliciumdioxid aufweist.
- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1) bis 4), dadurch gekenn­zeichnet, daß mit Aluminiumverbindungen modifiziertes Kiesel­sol zugegeben wird.

B E S C H R E I B U N G

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verbesserung der Klärung und der Filtrationseigenschaften von Bier durch Behandlung von Würze oder Bier mit Kieselsole.

Kieselsole sind kolloidale Lösungen von Siliciumdioxid in Wasser. Sie sind im Handel erhältlich, gewöhnlich in 30%iger Konzentration (Gew.%). Das Siliciumdioxid liegt in Form von dichten, unvernetzten und an der Oberfläche hydroxylierten Kügelchen vor. Die Größe dieser Kügelchen läßt sich durch die Herstellungsbedingungen etwa zwischen 2 nm und 100 nm einstellen. Hieraus läßt sich eine spezifische Oberfläche einer Kieselsole berechnen, die zwischen 50 qm und 600 qm/g  $\text{SiO}_2$  nach BET betragen kann. Je größer die Kügelchen, desto geringer ist die spezifische Oberfläche. Solche Lösungen lassen sich aber bis auf 60 %, u. U. sogar noch etwas mehr,  $\text{SiO}_2$ -Gehalt bringen. Sie enthalten dann mehr  $\text{SiO}_2$  als die z. B. aus der DE-PS 17 67 324 bekannten Kieselsäurehydrogele für die Bierstabilisierung. Kieselsole mit geringerer Partikelgröße und höherer spezifischer Oberfläche sind u. U. nur bis zu 15 %  $\text{SiO}_2$  oder gar weniger als stabile Sole haltbar. Mit Rücksicht auf die Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes bei höherer Oberfläche haben sich praktisch Sole mit 200 qm bis 350 qm/g Oberfläche für die Getränkeschönung eingeführt.

Wenn man Kieselsole bei der Getränkebehandlung in das betreffende Getränk einbringt, dann kommt es zu einer Vernetzung der kugelförmigen Siliciumdioxid-Teilchen des Kieselsoles. Es entsteht ein Kieselsäurehydrogel, das sich als Niederschlag sedimentiert. Dieser Niederschlag reißt dann auch Trübungsteilchen des betreffenden Getränkes mit sich und bewirkt so eine Klärung desselben.

Kieselsole ist für die Schönung von Fruchtsäften und Wein seit Jahren bekannt und gebräuchlich. Dort wird zumeist die Schönung in der Weise vorgenommen, daß man Kieselsole und Gelatine anwendet. (G. Troost, Technologie des Weines, 5. Aufl., Verlag Ulmer Stuttgart 1980)

Für die Brauerei-Industrie ist die Anwendung von Kiesel­sol ohne die Zufügung von Gelatine durch die DOS 2 133 906 bekanntgeworden. Zweck dieses Verfahrens ist die Stabilisierung von Bier, denn der Niederschlag aus Kieselsäurehydrogel, der sich bei der Zugabe von Kiesel­sol zu Bier bildet, besitzt gegenüber den eiweißinstabilen Substanzen des Bieres eine ähnliche Wirksamkeit wie dies von Kieselsäurexerogel (DPS 1 160 812) oder Kieselsäurehydrogel (DPS 17 67 324) bekannt ist.

Die stabilisierende Wirkung des Kiesel­sol­zusatzes ist, bezogen auf den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwar etwas höher als bei Xerogelen oder Hydrogelen, dafür aber ist das Verfahren in seiner Anwendung wesentlich umständlicher als der Gebrauch von Kieselsäurexerogel oder Kiesel­säurehydrogel bei der abschließenden Filtration des Bieres. Deswegen hat sich das Verfahren in der Brauereipraxis nicht ein­führen können.

Ein Nebeneffekt des Kiesel­sol­verfahrens, nämlich die Klärung des Bieres vor der Filtration, hat ebenfalls nicht dazu führen können, das Verfahren anzuwenden, weil man mit Hilfe moderner Anschwemmfiltration und Auswahl geeigneter Filterhilfsmittel, speziell von Kieselguren verschiedener Feinheitsgrade, die Entfernung von Trübungen aus Bier verhältnismäßig gut beherrscht.

Was in der Brauereitechnologie aber immer noch nicht beherrscht wird, sind die Filtrationseigenschaften des Bieres und deren Beeinflussung, wobei man die "Filtrationseigenschaften" letztlich dem Gehalt des Bieres an Kolloiden verschiedener Art gleichzusetzen hat.

Beim Filtrationsprozess sollen aus dem Bier die Trübungsstoffe entfernt werden. Es sind dies Hefezellen, Bakterienzellen und Eiweiß- oder sonstige Trubstoffe. Die Entfernung dieser in Bier unlöslichen Teilchen mit Hilfe eines Filterbettes aus Zellulosefasern oder Kieselgurteilchen bereitet keine Schwierigkeiten. Jedes Bier enthält aber mehr oder weniger viel Kolloide kohlehydratischer oder proteinischer Zusammensetzung, die nicht als Trübung erkennbar sind, sich aber beim Durchfluß des Bieres durch ein Filterbett sehr wohl auswirken. Das kann so weit gehen, daß weitgehend trubstofffreie

- 43.08.82  
5

3231240

Biere nur sehr langsam und unter Aufwendung hohen Drucks durch solch ein Filterbett gepresst werden können.

Nach derzeitigem Stand der Brauereiwissenschaft nimmt man an, daß vor allem der Gehalt an Beta-Glukanen für die Filtrationseigenschaften eines Bieres ausschlaggebend ist. Doch gibt es auch Hinweise auf andere Polysaccharide, die im Bier vorkommen und dessen Filtrierfähigkeit bestimmen. Diese Stoffe kommen in der Gerste und im Malz vor. Sie werden, je nach dem Brauverfahren, im Sudhaus mehr oder weniger abgebaut und wiederum in Abhängigkeit von den technologischen Bedingungen des Gär- u. Lagerkellers im Bier erhalten oder aus dem Bier ausgeschieden. Ungeklärt ist dabei auch noch die Rolle der Hefe. Wegen dieses Sachverhaltes ist eine Bestimmung des Kolloidgehaltes in einem Bier erst gegen Ende des Brauprozesses möglich.

Sehr gut eingeführt hat sich hierfür z. B. die Membranfiltermethode von Esser. Diese Methode liefert Werte, die darüber Auskunft geben, ob ein zu Filtration anstehendes Bier voraussichtlich gut oder schlecht filtriert werden kann.

Bei dieser Membranfiltermethode wird das zu untersuchende Bier bei 0 °C unter definiertem Druck durch ein definiertes Membranfilter mit einer max. Porenweite von 0,25 Mikron filtriert. Das innerhalb einer bestimmten Zeit ausfließende Biervolumen wird gemessen. Man kann daraus dann auf einen Wert  $V_{max}$  umrechnen. Dieser Wert gibt an, wieviel des betreffenden Bieres durch das Membranfilter filtriert werden kann, ehe die Poren durch die Trübungs- u. Kolloidstoffe dieses Bieres total verstopft sind. Je geringer der Wert für  $V_{max}$ , desto schlechter filtriert das Bier, d. h. desto mehr filtrationshemmende Stoffe, vor allem Kolloide, enthält es. (K. D. Esser, Monatsschrift für Brauerei 25, 145 (1972)).

Stellt sich z. B. mit Hilfe dieser Methode, oder aber bei der Filtration in der Praxis heraus, daß ein Bier schlecht filtriert, dann kann erst von diesem Zeitpunkt an durch Änderung des Maischverfahrens, andere Auswahl der Braurohstoffe etc., versucht werden, die Filtrationseigenschaften des Bieres zu verbessern. An den Filtrationseigenschaften des bereits im Keller liegenden Bieres läßt sich aber zumeist nichts mehr ändern.

Als einzige in solchen Notfällen hilfreiche Maßnahme ist die Abscheidung der Hefe durch Separation, die anschließende Kurzzeiterhitzung, rasche Abkühlung und Filtration des schwer filtrierbaren Bieres bekannt geworden. Sie ist aber aufwendig und bringt auch nicht in allen Fällen den gewünschten Erfolg. (K. D. Esser, Monatsschrift für Brauerei 25, 145 (1972)).

Eine Möglichkeit, vorsorglich für geringen Kolloidgehalt im Bier zu sorgen, ist die Anwendung glukuanabbauender Enzyme im Sudhaus. Diese Methode ist aber nach Deutschem Reinheitsgebot nicht erlaubt. Es ist auch bekannt, daß derartige Enzyme nicht unfehlbar wirken.

Die vorliegende Erfindung hat sich deswegen zur Aufgabe gestellt, ein nach Deutschem Reinheitsgebot zulässiges Verfahren für die Verbesserung der Filtrationseigenschaften des Bieres, entweder noch im Zustand der Würze, oder aber vergoren als Jungbier oder abgelagertes Bier vor der Filtration zu entwickeln.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe besteht darin, daß man der zu verbessernden Würze, dem Jungbier oder aber dem abgelagerten Bier Kieselöl zusetzt und dann die gesamte Würze, bzw. das gesamte Bier zur Entfernung des Niederschlages zentrifugiert. Es ist auch möglich, den sich ausbildenden Niederschlag absetzen zu lassen, doch kommt es für die Erreichung deutlich verbesserter Filtrationseigenschaften vor allem bei Zugabe des Kieselöls zu vergorener Würze, d. h. Jungbier oder schon abgelagertes Bier, auf einen Zentrifugationsprozess an, dem das zu behandelnde Getränk unterworfen wird.

Die Verwendung von Kieselöl für die Bierstabilisierung ist in der oben genannten DOS 2 133 906 schon beschrieben worden. Es heißt dort, daß die aus Kieselöl sich bildende Ausfällung mittels "herkömmlicher Verfahren, beispielsweise durch Siphonieren, Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden kann". Es geht dabei also um die Trennung des Sediments vom Bier, u. a. auch um die Vermeidung übermäßiger Bierverluste durch ein mehr oder weniger voluminöses Sediment aus Kieselsäurehydrogel.



Das Verfahren der DOS 21 33 906 dient der Stabilisierung des Bieres. Daß man mit Kieselsole aber neben der Eiweißstabilität des Bieres auch dessen Filtrationseigenschaften nachhaltig verbessern kann und daß es hierbei darauf ankommt, das gesamte Bier bzw. die Würze einem Zentrifugationsprozess zu unterwerfen, ist den damaligen Erfindern nicht bekannt gewesen, obwohl das Bedürfnis der Verbesserung der Filtrationseigenschaften von Bier auch schon 1970 bestand und z. B. in einem Aufsatz des Jahres 1968 schon Vorschläge wenigstens für die Erkennung des Problems gemacht wurden (K. Raible und H. Bantleon, Monatsschrift für Brauerei 21, 277 (1968)).

Für die Durchführung des Verfahrens kommen die handelsüblichen Kieselsole in Betracht. Es kann sich u. U. - dies hängt von der Zusammensetzung des Bieres ab - auch ein nach DE-PS 24 08 896 mit Aluminium modifiziertes Kieselsole als zweckmäßig erweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einigen Beispielen erläutert:

# Beispiel 1

## Behandlung von Bier mit Kieselso1 gemäß DOS 2 133 909

Gärkellerbier aus drei verschiedenen Münchner Brauereien wird zunächst während 7 Tagen bei 10 °C endvergoren. Das endvergorene Bier wird in 1-Liter-Flaschen abgefüllt und 3 Tage auf 0 °C gekühlt. Dann erfolgt der Zusatz von Kieselso1. Es werden 1 g SiO<sub>2</sub> in Form einer Kieselso1lösung mit 10 % SiO<sub>2</sub>, mittlere Partikelgröße, 70 - 80 Å, Oberfläche ca. 300 qm, zugesetzt. Eine weitere Probe erhält die gleiche Menge modifiziertes Kieselso1 gemäß DOS 24 088 96, ebenfalls mittlere Teilchengröße, 70 - 80 Å, Oberfläche 300 qm pro g. Nach sorgfältigem Umschütteln bleiben die Proben weitere 3 Tage bei 0 °C stehen. Danach werden von dem Bier die oberen 800 ml abgehebert und untersucht. Die Befunde finden sich in der Tabelle. Hierzu ist noch zu erläutern:

Klarheit: Das abgeheberte Bier wird bei 0 °C nach EBC gemessen.

Sediment: Das gebildete Sediment wird quantitativ bestimmt und in Prozent der gesamten Biermenge ausgedrückt.

Vmax. nach Esser: Wird ermittelt nach Monatsschrift für Brauerei, 25, 145 (1972).

Filterkuchenfaktor: Wird ermittelt nach Raible/Bantleon, Monatsschrift für Brauerei, 21, 277 (1968).

Kältetrübung: Das bei der Bestimmung des Filterkuchenfaktors aufgefangene Filtrat wird einem abgekürzten Forciertest unterworfen, indem man das Bier zunächst 24 Stunden bei 40 °C und dann 24 Stunden in Eis hält. Messung der Kältetrübung nach EBC bei 0 °C.

9.

0-Bier

1 g SiO<sub>2</sub> pro  
1 Bier als  
Kieselöl

1 g SiO<sub>2</sub> pro  
1 Bier als  
modifiz.Kieselöl

Klarheit vor der Filtration (EBC)	> 15	11,0	6,7
Sediment %	1	5	6
Vmax. n. Esser	22	20	26
Filterkuchenfaktor	0,150	0,123	0,130
Kältetrübung nach 24 h 40 °C - 24 h Eis (EBC)	10	4,2	3,5
Klarheit vor der Filtration (EBC)	> 15	4,0	2,9
Sediment %	1	8	8
Vmax. n. Esser	36	33	38
Filterkuchenfaktor	0,103	0,086	0,074
Kältetrübung nach 24 h 40 °C - 24 h Eis (EBC)	8,1	3,1	2,0
Klarheit vor der Filtration (EBC)	> 15	1,9	1,6
Sediment %	1	7	7
Vmax. n. Esser	64	79	81
Filterkuchenfaktor	0,115	0,081	0,059
Kältetrübung nach 24 h 40 °C - 24 h Eis (EBC)	12	8,7	5,4

Aus diesen Werten sieht man zunächst, daß das Kieselöl in der Tat eine sehr gute Klärwirkung auf das Bier ausübt. Während alle drei Vergleichsbiere vor der Filtration eine Trübung von weit über 15 EBC-Einheiten hatten, war diese Trübung nach der Kieselölbehandlung abgesunken, herunter bis zu 1,6 - 1,9 EBC-Einheiten. Diese Biere waren also fast blank. Das Kieselöl-Sediment, das sich abscheidet, nimmt einen Raum ein von ca. 5 - 8 %.

Aus diesem Sediment muß schon aus Kostengründen das Bier mittels herkömmlicher Verfahren, beispielsweise durch Siphonieren, Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden. Dies bereitet technisch keine Schwierigkeiten.

An den Filtrationseigenschaften der Biere ändert sich aber durch die Kieselisolbehandlung verhältnismäßig wenig. Bei Bier 1 bewegt sich  $V_{max}$  nach Esser zwischen 22 und 26, bei Bier 2 wird  $V_{max}$  von 36 auf 38 erhöht. Nur bei Bier 3 wirkt sich die Kieselisolbehandlung etwas stärker aus, indem  $V_{max}$  von 64 auf 81 erhöht wird.

Bei dem Filterkuchenfaktor, der bei einer Kleinfiltration mit Kieselgur ermittelt wird, findet man auch nur eine geringfügige Veränderung (= Verbesserung). Nur bei Bier 3 wirkt sich das modifizierte Kieselisol etwas deutlicher aus. Hier wird der Filterkuchenfaktor auf etwa die Hälfte erniedrigt.

Insgesamt gesehen ist aber die Änderung in diesen beiden Filtrationskriterien unbedeutend, jedenfalls viel zu wenig ausgeprägt, als daß ein Brauer sich deswegen die Extraarbeit der Biergewinnung aus dem Kieselisol-Sediment aufladen würde.

Die Kältetrübung schließlich wird bei den Kieselisolproben erniedrigt, aber auch diese Wirkung ist nicht so stark ausgeprägt als daß man das Verfahren praktisch anwenden würde. Eine Erniedrigung der Kältetrübung von Bier in der Größenordnung der Versuchswerte ist ohne Schwierigkeiten, z. B. durch 30 - 50 g/hl Kieselsäuregel oder Kieselsäurehydrogel als Dosage bei der Kieselgurfiltration zu erreichen und damit einfacher und wesentlich wirtschaftlicher als auf dem Weg über das Kieselisol.

## Beispiel 2

### Vergleich des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Verfahren der DOS 21 33 906.

Aus zwei Brauereien wird abgelagertes, filtrationsreifes helles Vollbier aus dem Lagertank entnommen. Dieses Bier wird in 1-Liter-Portionen abgefüllt und diese auf 0 °C temperiert. Nach drei Tagen Kühlung auf 0 °C beginnt der eigentliche Versuch. Es werden insgesamt 5 Proben gemacht.

#### Probe 1, Vergleichsbier

Das Bier bleibt weitere 3 Tage bei 0 °C stehen, so daß sich die Trübungsstoffe weiter sedimentieren können. Dann werden von oben 500 ml abgehebert und damit zweimal die Bestimmung von Vmax. nach Esser vorgenommen.

#### Probe 2, Vergleichsbier zentrifugiert

Das Bier wird in einer Becherzentrifuge 20 Minuten bei 5000 U./Min. zentrifugiert. Danach wird der Überstand gesammelt und wiederum auf 0 °C gekühlt. Bestimmung von Vmax. nach 3 weiteren Tagen bei 0 °C.

#### Probe 3, Bier mit Kieselsoil nach DOS 21 33 906

Zu 1 l Bier werden 5 ml einer Kieselsoillösung mit 10 % SiO<sub>2</sub> gegeben (= 50 g SiO<sub>2</sub>/hl). Spezifische Oberfläche des Kieselsoils ca. 300 qm/g. Es wird durch Umschütteln kräftig durchmischt, dann läßt man das Kieselsoil-Sediment 3 Tage sedimentieren. Danach werden wiederum die oberen 500 ml für die Bestimmung von Vmax. nach Esser abgehebert.

#### Probe 4, Bier mit Kieselsoil sofort zentrifugiert

Wie bei Probe 3 wird das Bier mit 50 g/hl SiO<sub>2</sub> in Form von Kieselsoil versetzt. Man läßt das Bier 1 Stunde unter gelegentlichem Umschütteln stehen und zentrifugiert danach 20 Min. bei 5000 U./Min. Das Zentrifugat wird danach 3 Tage auf 0 °C gekühlt und anschließend dem Filtrationstest nach Esser unterworfen.

Probe 5, Bier mit Kieselöl - Zentrifugation des überstehenden Bieres

Man gibt zu 1 l Bier, wie bei Probe 3 und 4, 5 ml Kieselöl-lösung und läßt den sich ausbildenden Niederschlag 24 h bei 0 °C sedimentieren. Danach wird das überstehende, geklärte Bier 20 Min. bei 5000 U./Min. zentrifugiert. Das Zentrifugat wird wiederum auf 0 °C gekühlt und nach zwei weiteren Tagen bei 0 °C auf Vmax. nach Esser untersucht.

Das Resultat findet sich in der Tabelle. In dieser Tabelle ist die Klarheit der 5 Probenbiere am Ende des Versuchs vor der Bestimmung von Vmax. zusammengestellt, ebenso die Vmax.-Werte.

	Bier A		Bier B	
	EBC	Vmax.	EBC	Vmax.
1. Vergleichsbier sedimentiert	üb.15	49	üb.15	60
2. Vergleichsbier zentrifugiert	8,0	58	6,4	77
3. 50 g/hl SiO <sub>2</sub> als Kiesel- sol, 24 h Sedimentation	5,0	51	4,8	63
4. 50 g/hl SiO <sub>2</sub> als Kiesel- sol nach 1 Std. zentri- fugiert	0,8	210	0,8	240
5. 50 g/hl SiO <sub>2</sub> als Kiesel- sol nach 24 <sup>h</sup> Sediment. Überstehendes Bier zentrifugiert	0,8	226	0,8	280

Man sieht, daß die beiden Vergleichsbiere sich bis zum Filtrations-  
test nicht unter 15 EBC-Einheiten klärten. Sie erbrachten Vmax.-  
Werte von 49 bzw. 60. Wenn man das gleiche Bier zentrifugiert und  
danach weiterhin bei 0 °C hält, dann stellt sich ein Vmax.-Wert von  
58 bzw. 77 ein (Probe 2), obwohl die Biere auf 8 bzw. 6,4 EBC-  
Einheiten geklärt waren.

Wird dem Bier dagegen gemäß DOS 21 33 906 Kieselsol zugesetzt,  
so hat das überstehende Bier nach dreitägiger Sedimentation des  
Kieselsol-Niederschlags einen Vmax.-Wert von 51 bzw. 63.  
Es hat sich also an den Filtrationseigenschaften praktisch nichts  
geändert, obwohl das überstehende Bier deutlich klarer ist als  
z. B. das Vergleichsbier.

Wird jedoch das gesamte Bier mit dem Kieselsol-Niederschlag schon  
nach einstündiger Kontaktzeit (Probe 4) zentrifugiert, dann werden  
mit dem Kieselsol-Niederschlag filtrationshemmende Kolloide in  
nennenswertem Umfang aus dem Bier ausgeschieden. Der Vmax.-Wert  
steigt nun auf rund das Vierfache des Vergleichsbieres.

Wird die Zentrifugation auf das Überstehende Bier nach der Kieselolbehandlung gemäß DOS 21 33 906 angewendet (Probe 5), dann kann man ebenso die Filtrationseigenschaften beachtlich erhöhen.

Der Versuch zeigt mithin, daß es beim erfindungsgemäßen Verfahren darauf ankommt, das mit Kieselol behandelte Bier zu zentrifugieren, um auf diese Weise die filtrationshemmenden Kolloide abzuscheiden. Es kommt nicht darauf an, das gebildete Kieselol-Sediment zu zentrifugieren. Damit kann man nur die Bierverluste vermindern.



Beispiel 3

Behandlung von Bierwürze mit Kieselso

Helle Ausschlagwürze wird vom Kühltrub befreit, in 1-Liter-Portionen abgefüllt und diese auf 0 °C gekühlt. Nach 48 h Kühlung werden die verschiedenen Würzeproben wie folgt behandelt:

1) Vergleichswürze

Die Probe bleibt 24 h bei 0 °C stehen. Dann werden von oben 500 ml abgehebert. Sie dienen zur Messung der Klarheit der Würze bei 0 °C und zur Bestimmung von  $V_{max}$ . nach Esser, ebenfalls bei 0 °C.

2) Vergleichswürze zentrifugiert

Die auf 0 °C gekühlte Würze wird 20 Min. in einer Becherzentrifuge bei 5000 U./Min. zentrifugiert. Das Zentrifugat wird gesammelt und wiederum auf 0 °C gekühlt. Nach 24 h Bestimmung der Trübung und von  $V_{max}$ .

3) 4) 5)

Die Würze erhält einen Zusatz von Kieselso, der einer Dosis von 25 g/hl, 50 g/hl und 100 g/hl  $SiO_2$  entspricht. Spezifische Oberfläche des Kieselso ca. 300  $qm$ . Man durchmischt durch Umschütteln, läßt 24 h sedimentieren und hebert dann die oberen 500 ml für die Bestimmung der EBC-Trübung sowie von  $V_{max}$ . bei 0 °C ab.

6) 7) 8)

Es erfolgt ein Zusatz von 25 g/hl, 50 g/hl und 100 g/hl  $SiO_2$  in Form von Kieselso mit ca. 300  $qm$  Oberfläche. Die Proben werden bei 0 °C 5 h lang durch gelegentliches Umschütteln mit der Kieselsäureausfällung in Kontakt gehalten. Danach wird durch Zentrifugation der Kieselsäureniederschlag abgetrennt und die geklärte Würze weitere 19 h auf 0 °C gekühlt. Danach wieder Messung der Klärung und Bestimmung von  $V_{max}$ .

	EBC	Vmax.
1) Vergleichswürze	weit üb.15	33
2) Vergleichswürze zentrifugiert	weit üb.15	36
3) 25 g/hl $\text{SiO}_2$	2,1	72
4) 50 g/hl $\text{SiO}_2$	1,0	120
5) 100 g/hl $\text{SiO}_2$	1,1	220
6) 25 g/hl $\text{SiO}_2$	0,8	280
7) 50 g/hl $\text{SiO}_2$	0,8	315
8) 100 g/hl $\text{SiO}_2$	0,75	380

Die Tabelle zeigt, daß die Vergleichswürze bei 0 °C eine Trübung von weit über 15 EBC-Einheiten hatte und für Vmax. einen Wert von 33 erbrachte. Die gleiche Würze in zentrifugiertem Zustand ist ebenfalls weit über 15 EBC-Einheiten trüb und hinsichtlich der Filtriereigenschaften nur wenig verbessert. Die Zentrifugation der Würze bringt also für die Klärung und auch für die Filtrierbarkeit nichts.

Bei den Proben 3 bis 5 mit steigenden Kieselsäuregaben erreicht man eine Klärung der Würze auf 2,1 bis 1,0 EBC-Einheiten. Die Filtrierbarkeit wird in Abhängigkeit von der Kieselsäuregabe verbessert.

Proben 6 bis 8: Trotz nur fünfstündigen Kontaktes der Würze mit der Kieselsäureausfällung sind alle 3 Proben deutlich klarer als die Proben 3 bis 5. Die Vmax.-Werte steigen auf ein mehrfaches der Werte der Proben 3 bis 5 an. Es fällt auf, daß schon 25 g/hl  $\text{SiO}_2$  trotz nur fünfstündigen Kontaktes infolge der Zentrifugierung wesentlich bessere Resultate erbringen als bei der Probe 5, wo 100 g/hl  $\text{SiO}_2$  24 h lang mit dem Bier in Kontakt waren.

Dieser Versuch zeigt, daß auch bei Würze der Zentrifugationsprozess die Wirksamkeit des Kieselols beträchtlich verbessert. Aber auch ohne Zentrifugierung bringt der Kieselolzusatz zur Würze, auch wenn nur sedimentiert wird, doch mehr an Verbesserung der Filtrationseigenschaften, als dies im Beispiel 2 im Falle des Bieres gezeigt werden konnte. Dies ist wahrscheinlich mit dem höheren pH der Würze (ca. 5,5) im Vergleich zum pH des Bieres (ca. 4,3 - 4,5) zu erklären.

Beispiel 4

Würzebehandlung bei verschiedenem pH

Helle Ausschlagwürze wird nach der Entfernung des Heißtrubes auf Zimmertemperatur abgekühlt. Ein Teil dieser Würze wird durch Zugabe von Schwefelsäure auf pH 4,2 eingestellt. Die Ausgangswürze hat pH 5,7.

Beide Würzeproben werden sodann in drei Portionen zu 1 l abgefüllt und 24 h auf 0 °C gekühlt. Danach erhalten diese Würzeproben

- a) keinen Zusatz (Vergleichwürze)
- b) Kiesel sol mit innerer Oberfläche von 300 qm, 0,5 g SiO<sub>2</sub> auf 1 l Würze.
- c) Kiesel sol mit innerer Oberfläche von 300 qm, mit Al modifiziert, nach DOS 24 08 896, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 g SiO<sub>2</sub>/l Würze.

Die Proben bleiben bei 0 °C stehen. Man verfolgt die Klärung. Nach drei Tagen werden von den Proben 500 ml abgehebert. Ein Teil davon wird sofort bei 0 °C dem Test nach Esser unterworfen. Ein anderer Teil wird in einer Becherzentrifuge 12 Minuten bei 3800 U./Min. zentrifugiert. Das Zentrifugat wird wiederum auf 0 °C gekühlt und dann ebenfalls nach Esser untersucht.

Ergebnis:

	Trübung nach ... Tagen (EBC)			Vmax.	Vmax. n
	1	2	3		Zentifu- gierung
<u>pH 5,7</u>					
O-Würze	üb.15	üb.15	üb.15	33	49
Kiesel sol	3,9	3,3	3,3	69	207
Al-mod.Kiesel sol	3,8	3,3	3,3	78	212
<u>pH 4,2</u>					
O-Würze	üb.15	üb.15	üb.15	17	24
Kiesel sol	üb.15	üb.15	üb.15	35	196
Al-mod.Kiesel sol	7,0	4,4	3,9	73	194

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**